

30.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 23 DEC 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 4 4 5 9 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 4 4 5 9 9]

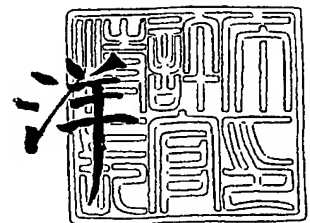
出 願 人 昭 和 電 工 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 0 4 9 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 1034483
【提出日】 平成15年10月 2日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01L 33/00
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 1 - 1 昭和電工株式会社 研究開発センター内
 【氏名】 小早川 真人
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 1 - 1 昭和電工株式会社 研究開発センター内
 【氏名】 友澤 秀喜
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 1 - 1 昭和電工株式会社 研究開発センター内
 【氏名】 奥山 峰夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青木 篤
 【電話番号】 03-5470-1900
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077517
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石田 敬
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087413
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 古賀 哲次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100082898
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西山 雅也
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 209382
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0200971

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

基板上に窒化物半導体からなる n 型層、発光層および p 型層をこの順で含み、発光層は井戸層を該井戸層よりもバンドギャップエネルギーが大きい障壁層で挟んだ量子井戸構造を含み、該障壁層は井戸層よりも高温で成長させた障壁層 C および障壁層 C よりも低温で成長させた障壁層 E を含み、障壁層 C は障壁層 E に対して基板側に位置することを特徴とする窒化物半導体。

【請求項 2】

障壁層が障壁層 C よりも低温で成長させた障壁層 A をさらに有し、障壁層 A、障壁層 C、障壁層 E の順序で積層されていることを特徴とする請求項 1 記載の窒化物半導体。

【請求項 3】

障壁層が障壁層 C よりも低温で成長させた障壁層 B を障壁層 A と障壁層 C との間に有することを特徴とする請求項 2 記載の窒化物半導体。

【請求項 4】

障壁層が障壁層 C よりも低温で成長させた障壁層 D を障壁層 C と障壁層 E との間に有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の窒化物半導体。

【請求項 5】

障壁層 C の成長温度と井戸層の成長温度との差が 50℃ 以上であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の窒化物半導体。

【請求項 6】

障壁層 C の成長温度と障壁層 E の成長温度との差が 50℃ 以上であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の窒化物半導体。

【請求項 7】

障壁層 C の成長温度と障壁層 A の成長温度との差が 50℃ 以上であることを特徴とする請求項 2～6 のいずれか一項に記載の窒化物半導体。

【請求項 8】

井戸層の成長温度が 600℃ 以上 1000℃ 以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の窒化物半導体。

【請求項 9】

井戸層が GaInN からなることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか一項に記載の窒化物半導体。

【請求項 10】

障壁層が GaInN または GaN からなることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか一項に記載の窒化物半導体。

【請求項 11】

井戸層および障壁層から選ばれた少なくとも一種が Si ドープされていることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか一項に記載の窒化物半導体。

【請求項 12】

請求項 1～11 のいずれか一項に記載の窒化物半導体の n 型層に負極を設け、かつ p 型層に正極を設けた窒化物半導体発光素子。

【請求項 13】

請求項 1～11 のいずれか一項に記載の窒化物半導体を用いている発光ダイオード。

【請求項 14】

請求項 1～11 のいずれか一項に記載の窒化物半導体を用いているレーザー素子。

【請求項 15】

請求項 1～11 のいずれか一項に記載の窒化物半導体を用いているランプ。

【請求項 16】

基板上に窒化物半導体からなる n 型層、量子井戸構造の発光層、および p 型層を順次積層させて量子井戸構造を有する窒化物半導体を製造する際に、量子井戸構造における障壁層の成長を、井戸層成長後昇温して井戸層よりも高温で成長させた後に降温し、降温され

た状態でさらに障壁層の成長を行なうことを特徴とする窒化物半導体の製造方法。

【請求項 17】

昇温前にも障壁層の成長を行なうことを特徴とする請求項 16 記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項 18】

昇温および降温中の少なくとも一の工程において障壁層を成長させることを特徴とする請求項 16 または 17 記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項 19】

請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の窒化物半導体の発光層および p 型層の一部を除去して n 型層を露出させる工程、露出した n 型層に負極を設ける工程および p 型層に正極を設ける工程からなる窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 20】

請求項 12 記載の窒化物半導体発光素子にリード線を設ける工程を含む発光ダイオードの製造方法。

【請求項 21】

請求項 12 記載の窒化物半導体発光素子にリード線を設ける工程を含むレーザー素子の製造方法。

【請求項 22】

請求項 12 記載の窒化物半導体発光素子に蛍光体を有するカバーを設ける工程を含むランプの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】窒化物半導体、それを用いた発光素子、発光ダイオード、レーザー素子およびランプ並びにそれらの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒化物半導体、窒化物半導体発光素子、発光ダイオード、レーザー素子、ランプおよびそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、短波長の光を発光する発光素子用の半導体材料として、窒化物半導体材料が注目されている。窒化物半導体は、一般にサファイア単結晶を始めとする種々の酸化物結晶やⅢⅢⅢ-Ⅴ族化合物半導体結晶等を基板として、その上に有機金属気相化学反応法(MOCVD法)やエピタキシー法(MBE法)あるいは水素化物気相エピタキシー法(HVPE法)等によってn型層、発光層およびp型層等が積層される。

【0003】

現在、工業レベルで最も広く採用されている化合物半導体の結晶成長方法は、有機金属気相化学反応法(MOCVD法)である。この方法では、例えば、サファイア、SiC、GaN、AlN等の基板を設置した反応管内にⅢⅢⅢ族の有機金属化合物とⅤ族の原料ガスを供給し、温度700℃～1200℃程度の領域でn型層、発光層およびp型層を成長させる。

【0004】

そして、各半導体層の成長後、基板もしくはn型層に負極を形成し、p型層に正極を形成することによって発光素子を得ることができる。

【0005】

従来の発光層は、発光波長を調整する為に組成を調整したInGaNを用い、これをInGaNよりバンドギャップの高い層で挟むダブルヘテロ構造や、量子井戸効果を使う多重量子井戸構造が使われている。

【0006】

従来の多重量子井戸構造については、例えば、ⅢⅢⅢ-Ⅴ族のGaN系発光素子であるInGaN-GaNからなる量子井戸構造が知られている(非特許文献1)。この量子井戸構造の成長方法については、まず基板温度を1000℃に保持し、高温での障壁層を形成し、続いて基板温度を下げて保持し、InGaNからなる井戸層を形成する。そして、前記障壁層と前記井戸層を交互に成長し、発光層を形成している。

【0007】

同種の技術において、昇温しながら障壁層を成長させること、積層中に高速で成長させること、およびキャリアを窒素から水素へ変更すること等が知られている(特許文献1)。この技術では発光効率の向上、発光層の形成時間の短縮化により製造コストを低減すること、および昇温しながら成長することによるInの昇華防止などを優位としている。

【0008】

上述の方法で積層した発光素子は、逆耐圧(P-N接合を持つ発光素子に対し、逆方向に10μAの電流を流すために必要とする電圧の絶対値)のエージング(発光素子に対し順方向に30mAの電流を流し、一定時間保持の前後で発光素子の逆耐圧を測定、本明細書に記載の実験では、0時間、20時間、40時間後に測定を行っている)において経時的に劣化を起こすという問題がある。

【0009】

また、上記従来技術に開示された方法で積層した発光素子では、所望する発光強度に足りず、さらなる高効率化が望まれている。

【0010】

【特許文献1】特開2002-43618号公報

【非特許文献1】エフ・ショルツ(F.Scholz)等、「GaInN-GaN多重量子井戸」

出証特2004-3090491

戸構造の構造特性の研究 (Investigation on Structural Properties of GaInN-GaN Multi Quantum Well Structures)」、phys.stat.sol.(a)、第180巻、2000年、p. 315

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、逆耐圧が経時劣化を起こさず、初期の良好な逆耐圧を維持する窒化物半導体素子を提供することである。

【0012】

また、本発明の別の目的は、良好な発光強度を有し、効率の良い窒化物半導体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は下記の各発明を提供する。

(1) 基板上に窒化物半導体からなる n 型層、発光層および p 型層をこの順で含み、発光層は井戸層を該井戸層よりもバンドギャップエネルギーが大きい障壁層で挟んだ量子井戸構造を含み、該障壁層は井戸層よりも高温で成長させた障壁層 C および障壁層 C よりも低温で成長させた障壁層 E を含み、障壁層 C は障壁層 E に対して基板側に位置することを特徴とする窒化物半導体。

【0014】

(2) 障壁層が障壁層 C よりも低温で成長させた障壁層 A をさらに有し、障壁層 A、障壁層 C、障壁層 E の順序で積層されていることを特徴とする上記 (1) 記載の窒化物半導体。

【0015】

(3) 障壁層が障壁層 C よりも低温で成長させた障壁層 B を障壁層 A と障壁層 C との間に有することを特徴とする上記 (2) に記載の窒化物半導体。

【0016】

(4) 障壁層が障壁層 C よりも低温で成長させた障壁層 D を障壁層 C と障壁層 E との間に有することを特徴とする上記 (1) ~ (3) のいずれか一項に記載の窒化物半導体。

【0017】

(5) 障壁層 C の成長温度と井戸層の成長温度との差が 50℃ 以上であることを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれか一項に記載の窒化物半導体。

【0018】

(6) 障壁層 C の成長温度と障壁層 E の成長温度との差が 50℃ 以上であることを特徴とする上記 (1) ~ (5) のいずれか一項に記載の窒化物半導体。

【0019】

(7) 障壁層 C の成長温度と障壁層 A の成長温度との差が 50℃ 以上であることを特徴とする上記 (2) ~ (6) のいずれか一項に記載の窒化物半導体。

【0020】

(8) 井戸層の成長温度が 600℃ 以上 1000℃ 以下であることを特徴とする上記 (1) ~ (7) のいずれか一項に記載の窒化物半導体。

【0021】

(9) 井戸層が GaInN からなることを特徴とする上記 (1) ~ (8) のいずれか一項に記載の窒化物半導体。

【0022】

(10) 障壁層が GaInN または GaN からなることを特徴とする上記 (1) ~ (9) のいずれか一項に記載の窒化物半導体。

【0023】

(11) 井戸層および障壁層から選ばれた少なくとも一種が Si ドープされていることを特徴とする上記 (1) ~ (10) のいずれか一項に記載の窒化物半導体。

【0024】

(12) 上記(1)～(11)のいずれか一項に記載の窒化物半導体のn型層に負極を設け、かつp型層に正極を設けた窒化物半導体発光素子。

(13) 上記(1)～(11)のいずれか一項に記載の窒化物半導体を用いている発光ダイオード。

(14) 上記(1)～(11)のいずれか一項に記載の窒化物半導体を用いているレーザー素子。

(15) 上記(1)～(11)のいずれか一項に記載の窒化物半導体を用いているランプ。

【0025】

(16) 基板上に窒化物半導体からなるn型層、量子井戸構造の発光層、およびp型層を順次積層させて量子井戸構造を有する窒化物半導体を製造する際に、量子井戸構造における障壁層の成長を、井戸層成長後昇温して井戸層よりも高温で成長させた後に降温し、降温された状態でさらに障壁層の成長を行なうことを特徴とする窒化物半導体の製造方法。

【0026】

(17) 昇温前にも障壁層の成長を行なうことを特徴とする上記(16)記載の窒化物半導体の製造方法。

【0027】

(18) 昇温および降温中の少くとも一の工程において障壁層を成長させることを特徴とする上記(16)または(17)記載の窒化物半導体の製造方法。

(19) 上記(1)～(11)のいずれか一項に記載の窒化物半導体の発光層およびp型層の一部を除去してn型層を露出させる工程、露出したn型層に負極を設ける工程およびp型層に正極を設ける工程からなる窒化物半導体発光素子の製造方法。

(20) 上記(12)記載の窒化物半導体発光素子にリード線を設ける工程を含む発光ダイオードの製造方法。

(21) 上記(12)記載の窒化物半導体発光素子にリード線を設ける工程を含むレーザー素子の製造方法。

(22) 上記(12)記載の窒化物半導体発光素子に蛍光体を有するカバーを設ける工程を含むランプの製造方法。

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、井戸層の成長に適した基板温度で井戸層を成長した後に、障壁層の成長温度を制御することにより、半導体の結晶性に優れ、発光効率が高く、逆耐圧特性の劣化が少ない窒化物半導体発光素子を形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

本発明は、基板上に窒化物半導体からなるn型層、発光層およびp型層を有し、発光層が井戸層と前記井戸層よりもバンドギャップエネルギーが大きい障壁層とを有する量子井戸構造の窒化物半導体において、その量子井戸構造を特定の温度条件で製造することを特徴とする。

【0030】

図1は、本発明の一例である実施例1における窒化物半導体発光層の量子井戸構造成長温度プロファイルを示す図である。この成長温度プロファイル中、井戸層(6)に引き続いて低温で成長開始される障壁層(1)を以降「障壁層A」、昇温過程で成長される障壁層(2)を「障壁層B」、高温で実質的に保持されながら成長される障壁層(3)を「障壁層C」、温度降下中に成長される障壁層(4)を「障壁層D」、温度降下後に実質的に低温に保持させながら成長する障壁層(5)を「障壁層E」と表記する。

【0031】

本発明の窒化物半導体において、その組成はn型層、発光層およびp型層の各層において従来公知の如何なる組成のものも使用できる。通常、一般式 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ (

$0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq x + y < 1$) で表わされる組成のものが、各層においてそれぞれ特定の組成比で用いられる。n型層およびp型層には一般式 $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 \leq y < 1$) で表わされる組成が好ましい。その構造も従来公知の如何なる構造のものでも使用できる。通常の構造としては、発光層をp型層とn型層で挟む構造を持ち、p型層、n型層の一部に電極を設けるコンタクト層を設けても良い。p型層とn型層に接した電極から電流の注入を行い発光させる。

【0032】

本発明の窒化物半導体において、基板には、サファイア、SiC、GaN、AlN、Si、ZnO等その他の酸化物基板等従来公知の如何なるものでも使用できる。好ましくはサファイアである。基板上に窒化物半導体をエピタキシャル成長させるために、バッファ層(GaNバッファ、AlNバッファ、SiNバッファ、AlGaNバッファ等)を設けておいてもよい。

【0033】

本発明の窒化物半導体において、発光層はバンドギャップエネルギーの小さい井戸層をバンドギャップエネルギーの大きい障壁層で挟み込んだ量子井戸構造が好ましい。井戸層と障壁層からなる量子井戸構造のペア数(井戸層および障壁層の組を1ペアとする)としては、特に制限はないが、通常は1から100、好ましくは1から50、より好ましくは1から20である。100より大きいと通常生産性が落ちるので好ましくない。

【0034】

井戸層の組成は $In_{x1}Ga_{1-x1}N$ ($0 \leq x1 \leq 0.5$) が所望の波長を得るために好ましい。障壁層の組成は $In_{x2}Ga_{1-x2}N$ ($0 \leq x2 < x1$) がキャリアの閉じ込め効果の点で好ましい。 $x1$ と $x2$ との差($x1 - x2$)は0.01より大きいことが好ましく、0.05より大きいとさらに好ましい。この差が0.01より小さいとキャリアの閉じ込めができない。また、 $x2$ は0.1より小さいことが特に好ましい。

【0035】

本発明において、障壁層を形成させる際の温度は重要である。本発明の障壁層は、井戸層よりも高い温度で形成された障壁層Cおよび障壁層Cよりも低温で形成された障壁層Eの少なくとも2層がこの順序で積層されている。これらの層のどちらかを欠くと逆耐圧特性の経時劣化を防ぎ得ない。

【0036】

井戸層の温度範囲は600℃から1000℃が好ましく、さらに好ましくは650℃から950℃であり、特に好ましくは700℃から800℃である。井戸層の温度が600℃より低い場合には結晶性の悪化を招き、温度が1000℃以上の場合には所望のIn濃度を得ることが出来ない。障壁層Cの温度範囲は650℃から1300℃が好ましく、さらに好ましくは700℃から1250℃であり、特に好ましくは750℃から1200℃である。障壁層Cの温度が650℃より低い場合は結晶性の悪化を招き、1300℃以上の場合には井戸層へのダメージが懸念される。障壁層Eの温度範囲は600℃から1250℃が好ましく、さらに好ましくは650℃から1000℃であり、特に好ましくは700℃から900℃である。障壁層Eの温度が600℃より低い場合は半導体の結晶性が悪化するため好ましくない。1200℃以上の場合には逆耐圧特性の経時劣化を防ぎ得ない。

【0037】

井戸層と障壁層Cの温度差としては、実効温度で50℃以上300℃以下が好ましく、さらに好ましくは100℃以上であり、特に好ましくは150℃以上である。また、障壁層Cと障壁層Eの温度差としても、実効温度で50℃以上300℃以下が好ましく、さらに好ましくは100℃以上であり、特に好ましくは150℃以上である。井戸層と障壁層Cの温度差もしくは障壁層Cと障壁層Eの温度差が50℃以下では本発明による高発光効率は得られず、エージングによる逆耐圧の低下防止効果も弱くなる。さらに温度差が300℃以上の場合には井戸層にダメージを与え、発光効率が低くなる。

【0038】

また、障壁層CおよびEを成長させる際に、温度を変更しつつ(例えば障壁層Cを一定

温度に保たず変温させながら) 成長することによっても、障壁層 C の温度が障壁層 E の温度よりも高い限り、同様に優れた発光効率と逆耐圧の低下防止効果が得られる。

【0039】

さらに、障壁層 C よりも低温で成長させた障壁層 A を、障壁層 C の手前に設けた障壁層 A、障壁層 C および障壁層 E がこの順序で積層した 3 層構造にすると、高い発光強度が得られるので好ましい。この場合、障壁層 A の温度および障壁層 C との温度差の好ましい範囲は、障壁層 E の場合の好ましい範囲と同様である。

【0040】

また、障壁層 C を形成するための昇温工程および障壁層 E を形成するための降温工程においても障壁層を成長させて、それぞれ障壁層 B および障壁層 D を形成してもよい。障壁層 B および障壁層 D を形成させた場合、高い発光強度が得られるので好ましい。

【0041】

本発明による量子井戸構造をなすために適当な井戸層の膜厚範囲は 1 nm から 8 nm が好ましく、さらに好ましくは 1 nm から 6 nm であり、特に好ましくは 1 nm から 4 nm である。1 nm 未満では良い発光強度が得られないので好ましくなく、8 nm より大きいと井戸層の閉じ込め効果が得られないので好ましくない。障壁層 A ~ E の合計膜厚範囲は 3 nm から 40 nm が好ましく、さらに好ましくは 3 nm から 30 nm であり、特に好ましくは 3 nm から 20 nm である。40 nm より大きいと順方向の電流特性に悪影響を及ぼすため好ましくない。3 nm 未満ではキャリアの閉じ込め効果が不十分となるので好ましくない。障壁層 C および障壁層 E の厚さはそれぞれ少なくとも 1 nm あることが好ましい。障壁層 C が 1 nm より小さいと発光強度が十分でなく、障壁層 E が 1 nm より小さいと逆耐圧の経時劣化防止効果が十分でない。他の障壁層の厚さは、障壁層全体が上記の範囲に入るように適宜決めればよい。

【0042】

本発明の窒化物半導体を作る方法としては、有機金属気相成長 (MOCVD) 法が好ましいが、他に分子線エピタキシー法 (MBE 法) あるいは水素化物気相エピタキシー法 (HVPE 法) 等従来公知の如何なる方法を用いてもよい。

【0043】

MOCVD 法はこの技術分野でよく知られており、従来公知の如何なる条件で行なってもよい。

【0044】

例えば、キャリアガスとして水素または窒素を用いて、窒素源としてアンモニア (NH_3) またはヒドラジンを用いることができる。III 族元素源としては、トリメチルガリウム (TMG)、トリエチルガリウム (TEG)、トリメチルアルミニウム (TMA) およびトリメチルインジウム (TMI) 等を用いることができる。これら原料ガスの圧力は用いる装置によって異なるが一般に 20 kPa ~ 120 kPa である。

【0045】

また、N 型ドーパントとしては、モノシラン (SiH_4) またはゲルマン (GeH_4) を用いることができ、P 型ドーパントとしてはジメチル亜鉛 ($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$) またはシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp_2Mg) を用いることができる。

【実施例】**【0046】**

以下に、本発明に係わる窒化物半導体について実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0047】**(実施例 1)**

本実施例 1 では、MOCVD 法を用いて、サファイア基板上にバッファ層および n 型層を形成し、その上に多重量子井戸構造を積層させ、さらに Mg をドーブした p 型 GaN 層を積層して窒化物半導体を作製した。

【0048】

上記の GaN 層を含む窒化物半導体の作製は、MOCVD 法を用いて以下の手順で行なった。まず、サファイア基板を、誘導加熱式ヒータの RF コイルの中に設置された石英製の反応炉の中に導入した。サファイア基板は、加熱用のカーボン製サセプター上に載置した。基板載置後、反応炉内を真空引きしてガスを排出し、窒素ガスを流通して反応炉内をパージした。窒素ガスを 10 分間に渡って流通した後、誘導加熱式ヒータを作動させ、10 分をかけて基板温度を 1170℃ に昇温した。基板温度を 1170℃ に保ったまま、水素ガスと窒素ガスを流通させながら 9 分間放置して、基板表面のサーマルクリーニングを行った。サーマルクリーニングを行っている間に、反応炉に接続された原料であるトリメチルガリウム (TMG)、シクロペンタジエニルマグネシウム (Cp_2Mg) の入った容器 (バブラ) の配管に水素キャリアガスを流通して、バブリングを開始した。各バブラの温度は、温度を調整するための恒温槽を用いて一定に調整しておいた。バブリングによって発生した原料の蒸気は、GaN 層の成長工程が始まるまでは、キャリアガスと一緒に除外装置への配管へ流通させ、除外装置を通して系外へ放出した。サーマルクリーニングの終了後、誘導加熱式ヒータを調節して基板の温度を 510℃ に降温し、窒素からなるキャリアガスのバルブを切り替え、反応炉内への窒素の供給を開始した。その 10 分後に、TMG の配管およびアンモニアガスの配管のバルブを切り替え、TMG とアンモニアを反応炉内へ供給し、GaN からなるバッファ層を基板上に形成した。約 10 分間に渡ってバッファ層の成長を行ったあと、TMG の配管のバルブを切り替えて、TMG の供給を停止し、バッファ層の成長を終了した。

【0049】

バッファ層を形成した後、n 型層を積層した。まず、基板の温度を 1060℃ に昇温させた。昇温中、バッファ層が昇華しないように、キャリアガスである窒素と水素に加えてアンモニアガスを反応炉内に供給した。その後 1150℃ に昇温し、温度が安定したのを確認した後、TMG の配管のバルブを切り替え、これらの原料の蒸気を含む気体を反応炉内へ供給して、バッファ層上に GaN 層の成長を行った。約 1 時間に渡って上記の GaN 層の成長を行ったあと、 SiH_4 の配管バルブを切り替え、 Si ドープされた GaN 層を約 1 時間に渡って成長させた。その後バルブ操作により、成長を中断し、800℃ まで降温し、トリエチルガリウム (TEG)、トリメチルインジウム (TMI) およびアンモニアガスのバルブ操作により $In_{0.04}Ga_{0.96}N$ からなるクラッド層を成長させた。

【0050】

この後、本発明に関わる量子井戸構造の発光層を積層した。図 1 は本実施例に関わる量子井戸構造の温度の成長プロファイルを示す。

【0051】

基板 1 の温度を 800℃ に維持したままで、キャリアガスとして窒素 (14 リットル/分) を使用し、アンモニア (14 リットル/分) および TEG (30 cc/分) を供給して、GaN からなる量子井戸構造の障壁層 A を 1 分間成長させた。その後 1000℃ まで 2 分間掛けて昇温させつつ、障壁層 B を成長させ、1000℃ にて 2 分間保持しつつ障壁層 C を成長させた。その後 800℃ に 2 分間掛けて降温しながら障壁層 D を成長させ、最後に 800℃ で 4 分間保持しつつ障壁層 E を成長させた。(以後量子井戸構造の最初の障壁層を障壁層 1 と記載する、同様に最初の井戸層を井戸層 1、次の障壁層を障壁層 2、以下順次障壁層 3, 4, 5 とする。)

【0052】

その後 800℃ の温度を維持した状態でさらに TMI (30 cc/分) を 3 分間供給し、 $In_{0.07}Ga_{0.93}N$ からなる量子井戸構造の井戸層 1 を成長させた。

【0053】

同様の手順を 5 回繰り返すことで、井戸層 5 まで成長させた後、さらに障壁層 6 を成長させ、多重量子井戸構造を作成した。原料ガスの供給圧力は 50 kPa であった。

【0054】

このようにして、5 層の井戸層からなる量子井戸構造を形成した後、温度を 1,050℃ まで加熱し、バルブ操作により TMG、 Cp_2Mg およびアンモニアガスを供給し、p

型の GaN 層を成長させて本発明の窒化物半導体を作成した。

【0055】

GaN 層の成長を終了した後、誘導加熱式ヒータを制御して、基板の温度を室温まで 20 分掛けて降温した。降温中は、反応炉内の雰囲気成長中と同じようにアンモニアと窒素と水素から構成したが、基板の温度が 400℃ となったのを確認後、アンモニアと水素の供給を停止した。その後、窒素ガスを流通しながら基板温度を室温まで降温し、作成した窒化物半導体を大気中に取り出した。

【0056】

以上の工程により、GaN バッファ層を有するサファイア基板上に、厚さ 2 μm からなるアンドープの GaN 層、厚さ 2 μm からなる Si ドープの n 型 GaN 層、厚さ 0.2 μm からなる InGa_N クラッド層、厚さ 7 nm からなる障壁層と厚さ 3 nm からなる井戸層を組み合わせた多重量子井戸構造の発光層、および厚さ 150 nm からなる p 型 GaN 層が順次積層された本発明の窒化物半導体を得た。

【0057】

この半導体の Si ドープの n 型 GaN 層に負極を、p 型 GaN 層に正極をそれぞれこの技術分野でよく知られた慣用の手段により設けて窒化物半導体発光素子を作成した。

【0058】

この発光素子に順方向で 30 mA の電流を流し、スタート時、20 時間後および 40 時間後に逆耐圧 (P-N 接合を持つ発光素子に対し、逆方向に 10 μA の電流を流すために必要とする電圧の絶対値) を測定するエージングテストを行なった。その結果を図 5 に示す。図中、1~5 が本実施例のサンプルである。40 時間後でも逆耐圧の劣化は全く観察されなかった。

【0059】

また、電流 20 mA での発光は、発光波長 462 nm、順方向電圧 3.4 mV および出力 6.0 mW であり、優れた発光効率を示した。

さらに、この発光素子に慣用の手段によりリード線を設け、また、蛍光体を有するカバーを設けることにより、発光ダイオード、レーザー素子およびランプを作製した。

【0060】

(実施例 2)

In_{0.04}Ga_{0.96}N からなるクラッド層の成長後すぐに昇温を始め、2 分間掛けて 1000℃ まで昇温し、障壁層 B を形成して障壁層 A を形成しなかったこと以外は実施例 1 と同様に窒化物半導体および窒化物半導体発光素子を作成した。図 2 に本実施例に関わる量子井戸構造の温度の成長プロファイルを示す。

【0061】

図 5 中、6~10 が本実施例のサンプルであり、実施例 1 と同様に 40 時間後でも逆耐圧の劣化は全く観察されなかった。

【0062】

また、電流 20 mA での発光は、発光波長 462 nm、順方向電圧 3.4 mV および出力 5.5 mW であり、優れた発光効率を示した。

【0063】

(比較例 1)

In_{0.04}Ga_{0.96}N からなるクラッド層の成長までは実施例 1 と同じである。その後すぐに、キャリアガスとして窒素を使用してアンモニアおよび TEG を供給しつつ昇温を始め、2 分間掛けて 1000℃ まで昇温し、アンドープの GaN からなる障壁層 B を形成し、障壁層 A は形成しなかった。次いで 1000℃ で 9 分間保持して障壁層 C を成長させた。

【0064】

次に TEG の供給を止め、基板 1 の温度を 800℃ まで降温し、障壁層 D は形成しなかった。800℃ になった時点で TEG の供給を再開すると同時に TMI も供給して、3 分間この温度に維持して、InGa_N からなる量子井戸構造の最初の井戸層を成長させ、障

壁層 E は形成しなかった。

【0065】

その後 TMI の供給を止めて 1000℃ まで昇温させ、障壁層 2 の障壁層 B を成長させた。同様の手順を 5 回繰り返すことで、井戸層 5 まで成長させた後、障壁層 6 を成長させ、多重量子井戸構造を作成した。原料ガスの流量および圧力は実施例 1 と同じである。図 3 に本比較例に関わる量子井戸構造の温度の成長プロファイルを示す。

【0066】

このようにして、5 層の井戸層からなる量子井戸構造を形成し、その後 p 型の GaN 層を形成して、窒化物半導体を作成した。この窒化物半導体を実施例 1 と同様に負極と正極を設けて窒化物半導体発光素子とした。

【0067】

実施例 1 と同様に、この窒化物半導体発光素子のエージングテストを行なった。その結果を図 6 に示す。図中、1～5 が本比較例のサンプルである。この図から明らかとなり、20 時間後には逆耐圧が大幅に劣化した。

【0068】

また、電流 20 mA での発光は、発光波長 463 nm、順方向電圧 3.5 mV および出力 3.0 mW であった。

【0069】

(比較例 2)

障壁層 C 形成後、1000℃ から 800℃ に降温する際にも TEG の供給を続けて障壁層 D を形成すること以外は、比較例 1 と同様に窒化物半導体および窒化物半導体発光素子を作成した。図 4 に本比較例に関わる量子井戸構造の温度の成長プロファイルを示す。

【0070】

図 6 中、6～10 が本比較例のサンプルであり、比較例 1 と同様に 20 時間後には逆耐圧が大幅に劣化した。また、電流 20 mA での発光は、発光波長 461 nm、順方向電圧 3.4 mV および出力 3.0 mW であった。

【産業上の利用可能性】

【0071】

本発明によって提供される窒化物半導体は発光素子用材料として有用であり、これを用いて得られた発光素子は、青色発光素子として各種インジケータ等の電子機器に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0072】

【図 1】 実施例 1 における窒化物半導体発光層の量子井戸構造成長温度プロファイルを示す図である。

【図 2】 実施例 2 における窒化物半導体発光層の量子井戸構造成長温度プロファイルを示す図である。

【図 3】 比較例 1 における窒化物半導体発光層の量子井戸構造成長温度プロファイルを示す図である。

【図 4】 比較例 2 における窒化物半導体発光層の量子井戸構造成長温度プロファイルを示す図である。

【図 5】 実施例 1 および 2 におけるエージング結果を示す図である。

【図 6】 比較例 1 および 2 におけるエージング結果を示す図である。

【符号の説明】

【0073】

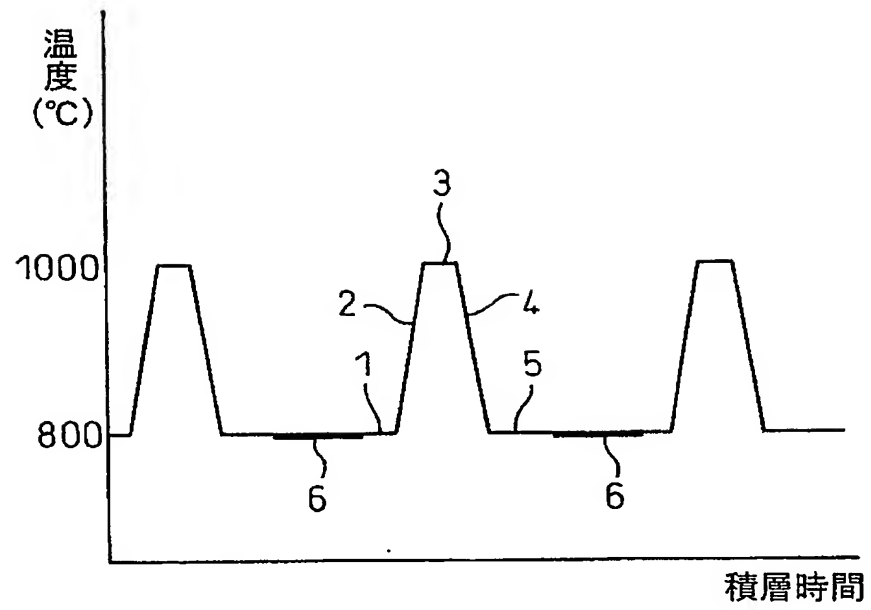
- 1…障壁層 A
- 2…障壁層 B
- 3…障壁層 C
- 4…障壁層 D
- 5…障壁層 E



6 …井戸層

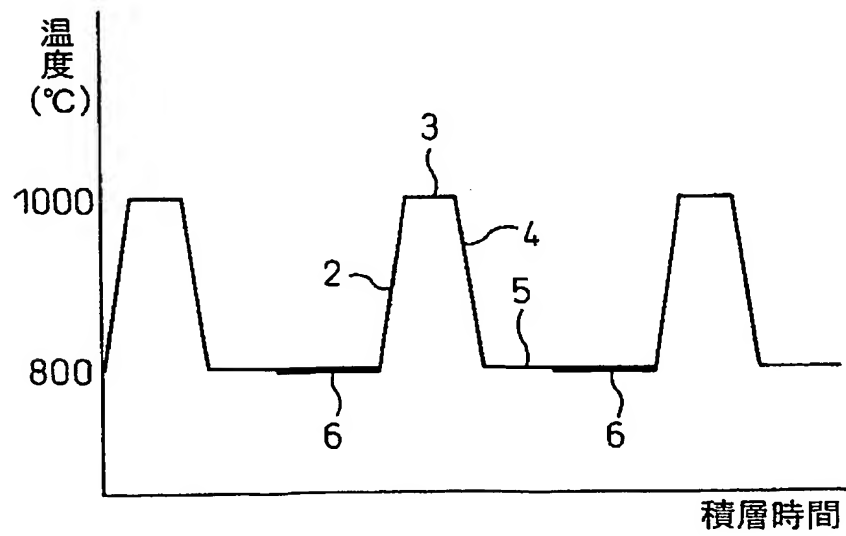
【書類名】 図面
【図 1】

図 1



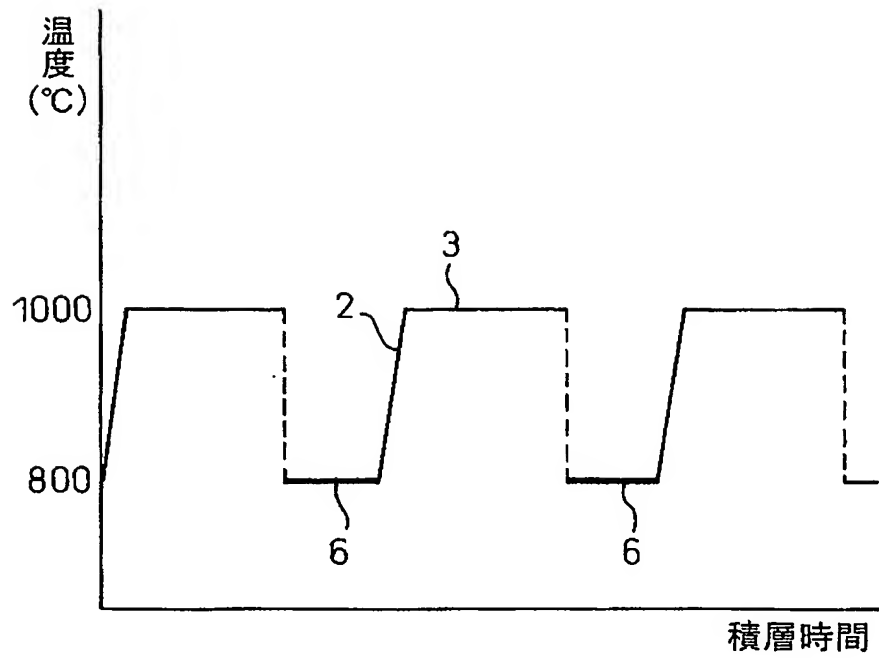
【図 2】

図 2



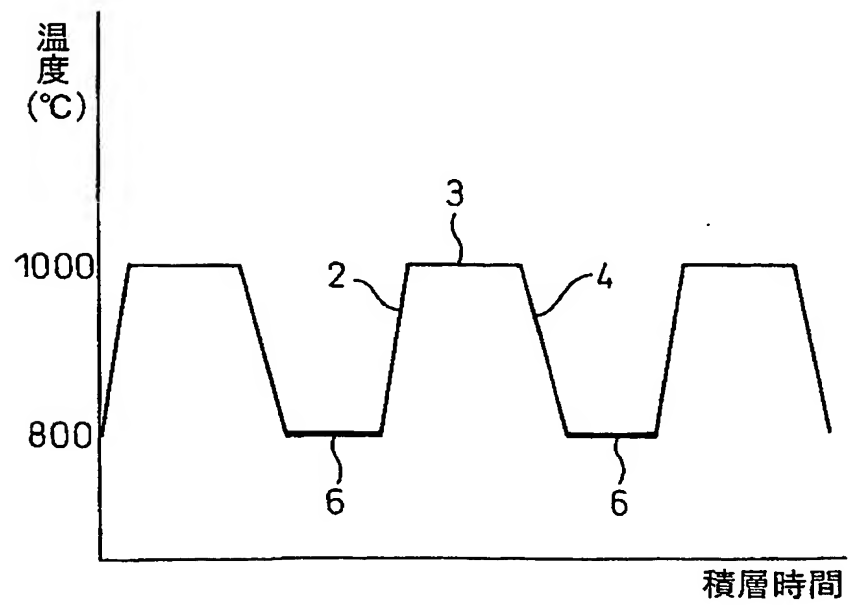
【図 3】

図 3



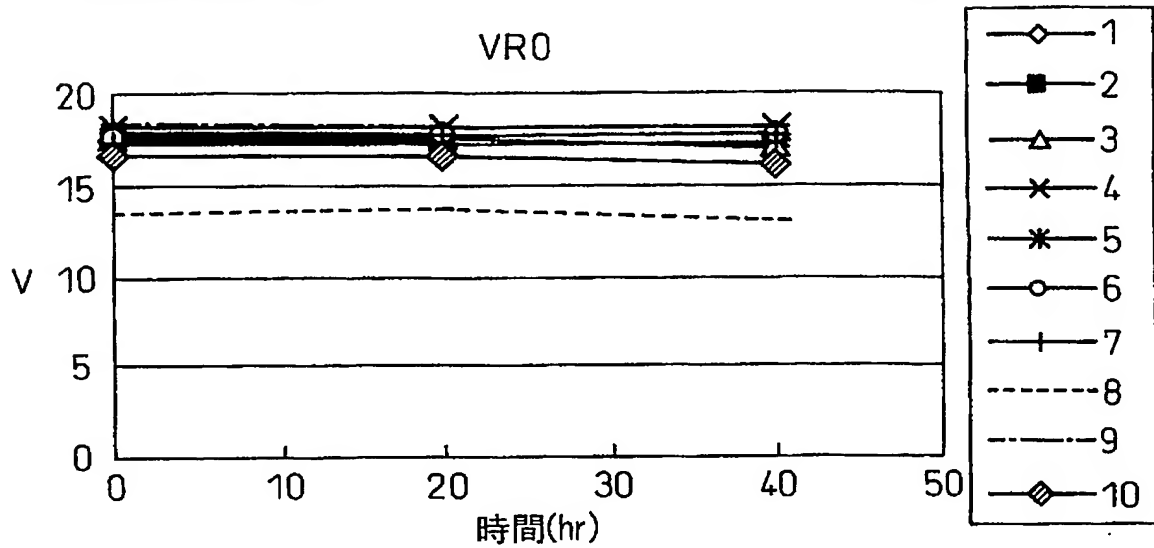
【図 4】

図 4



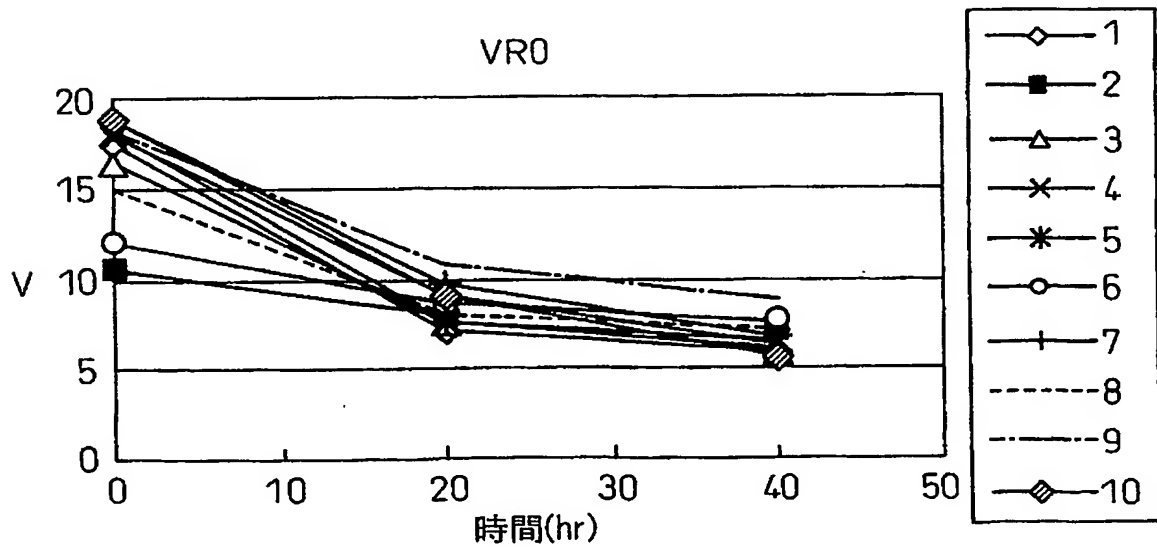
【図5】

図5 本発明技術を使い、エージングでの逆耐圧の低下が改善された例



【図6】

図6 従来技術を使用し、エージングにより逆耐圧が低下する例



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結晶性に優れ、発光効率が高く、逆耐圧特性の経時劣化が少ない窒化物半導体を提供すること。

【解決手段】 基板上に窒化物半導体からなる n 型層、発光層および p 型層を有し、発光層が井戸層と前記井戸層よりもバンドギャップエネルギーが大きい障壁層とを有する量子井戸構造の窒化物半導体において、該障壁層は井戸層よりも高温で成長させた障壁層 C および障壁層 C よりも低温で成長させた障壁層 E の少なくとも 2 層がこの順序で積層されていることを特徴とする窒化物半導体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 4 4 5 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社